

DIALOG(R)File 347:JAP10

(c) 2004 JPO & JAP10. All rts. reserv.

07490568 \*\*Image available\*\*

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

PUB. NO.: 2002-359086 [JP 2002359086 A]

PUBLISHED: December 13, 2002 (20021213)

INVENTOR(s): SATO TOSHIICHI

AKETO KUNIO

SUZUKI MOTOFUMI

OWAKI TAKESHI

TAGA YASUNORI

APPLICANT(s): TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

APPL. NO.: 2001-166832 [JP 2001166832]

FILED: June 01, 2001 (20010601)

INTL CLASS: H05B-033/26; H05B-033/14; H05B-033/22; H05B-033/28

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element having high luminous efficiency, allowing to take out light from the surface of the element.

SOLUTION: A hole injection electrode 12, a hole carrier layer 14, an organic luminescent layer 16, a hole blocking layer 18, an electron carrier layer 20, a buffer layer 22, and an electron injection electrode 24 are laminated in this order on a substrate 10 to form this organic electroluminescent element. When forming the electron injection electrode 24 by a sputtering method or an ion plating method, damages can be prevented from spreading to the organic luminescent element 16 or the like by the buffer layer 22. In addition, a hole is prevented from passing through from the organic luminescent layer 16 to the electron injection electrode 24 side by providing the hole blocking layer 18 between the buffer layer 18 and the organic luminescent layer 17, and recombination of the electron and the hole in the organic luminescent layer 16 is expedited to enhance luminous efficiency.

COPYRIGHT: (C)2003, JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-359086

(P 2 0 0 2 - 3 5 9 0 8 6 A)

(43)公開日 平成14年12月13日(2002.12.13)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H05B 33/26  
33/14  
33/22

識別記号

F I

H05B 33/26  
33/14  
33/22

テーマコード (参考)

Z 3K007  
A  
A  
B  
D

審査請求 未請求 請求項の数 4 ○ L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-166832(P 2001-166832)

(22)出願日

平成13年6月1日(2001.6.1)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72)発明者 佐藤 敏一

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 明渡 邦夫

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

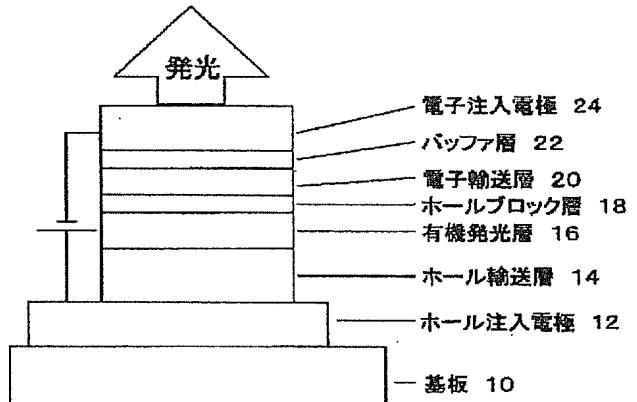
最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機電界発光素子

(57)【要約】

【課題】 素子表面側から光を取り出すことができ、発光効率が高い有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 基板10上にホール注入電極12、ホール輸送層14、有機発光層16、ホールブロック層18、電子輸送層20、バッファ層22、電子注入電極24をこの順番に積層し、有機電界発光素子を形成した。バッファ層22により、スパッタ法あるいはイオンプレーティング法による電子注入電極24の形成時に有機発光層16等へダメージが及ぶことを防止できる。また、ホールブロック層18をバッファ層22と有機発光層16との間に設けることにより、有機発光層16から電子注入電極24側にホールが抜けることを抑制でき、有機発光層16中における電子とホールとの再結合が促進され、発光効率が向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 素子表面側の透明な電子注入電極と基板側のホール注入電極との間に有機発光層を有し、素子表面側から光を取り出す有機電界発光素子であって、前記電子注入電極と前記有機発光層との間に少なくとも一層設けられたバッファ層と、前記バッファ層と前記有機発光層との間に少なくとも一層設けられたホールブロック層と、を備えることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 請求項1記載の有機電界発光素子において、前記電子注入電極は、透明導電性酸化物または透明導電性酸化物と金属薄膜との積層膜または金属粒子が分散された透明導電性酸化物のいずれかを含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載の有機電界発光素子において、前記バッファ層はポルフィリン系化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項4】 請求項1から請求項3のいずれか一項記載の有機電界発光素子において、前記ホールブロック層は、前記有機発光層より大きなイオン化ポテンシャルを有する電子輸送性の有機化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機電界発光素子、特に素子表面側から光を取り出す有機電界発光素子の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 有機電界発光素子は、基板上にホール注入電極と有機発光層と電子注入電極とが形成されており、通常は基板側から光を取り出す構成となっている。このため、従来の有機電界発光素子では、基板をガラスで形成する必要があり、材料が限定されていた。また、従来の有機電界発光素子では、電子注入電極が金属電極となっているために、電子注入電極で光が反射され、コントラストが低下するという問題もあった。

【0003】 このため、素子表面側（基板と反対側の面）から光を取り出すタイプの有機電界発光素子が提案されている。例えば、"A metal-free cathode for organic semiconductor devices" G. Pathasarathy, P. E. Burrows, V. Khalfin, V. G. Kozlov, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 72, 2138 (Ap. 27, 1998) にも、このような素子表面側から光を取り出す有機電界発光素子の例が開示されている。

【0004】 しかし、素子表面側から光を取り出す有機電界発光素子においては、素子表面の電子注入電極を透明電極とする必要があるが、透明電極の成膜は、一般にスパッタ法やイオンプレーティング法などの高エネルギー

一の物理蒸着法が用いられるため、発光層等の素子へダメージが与えられ、発光を取り出しができなくなるという問題があった。

【0005】 このダメージを防止するためには、電子注入電極と発光層との間にバッファ層を形成することが考えられる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記従来の有機電界発光素子においては、バッファ層を形成すると、電子注入電極から注入される電子の移動効率が低くなると共にホール注入電極から注入されたホールの移動障壁が余り高くないため、注入されたホールが電子と再結合する前に電子注入電極まで到達してしまうという問題があった。また、電子注入電極として使用される透明電極は、そのイオン化ポテンシャルが大きいので、透明電極自体の電子注入に対する障壁が大きいという問題もあった。

【0007】 以上より、従来の素子表面側から光を取り出す有機電界発光素子では、発光効率が極めて低くなるという問題があった。

【0008】 本発明は、上記従来の課題に鑑みなされたものであり、その目的は、素子表面側から光を取り出すことができ、発光効率が高い有機電界発光素子を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明は、素子表面側の透明な電子注入電極と基板側のホール注入電極との間に有機発光層を有し、素子表面側から光を取り出す有機電界発光素子であって、電子注入電極と有機発光層との間に少なくとも一層設けられたバッファ層と、バッファ層と有機発光層との間に少なくとも一層設けられたホールブロック層と、を備えることを特徴とする。

【0010】 また、上記有機電界発光素子において、電子注入電極は、透明導電性酸化物または透明導電性酸化物と金属薄膜との積層膜または金属粒子が分散された透明導電性酸化物のいずれかを含むことを特徴とする。

【0011】 また、上記有機電界発光素子において、バッファ層はポルフィリン系化合物を含むことを特徴とする。

【0012】 また、上記有機電界発光素子において、ホールブロック層は、有機発光層より大きなイオン化ポテンシャルを有する電子輸送性の有機化合物を含むことを特徴とする。

【0013】 上記各構成によれば、バッファ層により電子注入電極を形成する際の素子へのダメージを防止できると共に、ホールブロック層によりホールが有機発光層から電子注入電極側に抜けることを抑制できるので、有機発光層における電子とホールとの再結合が促進され、発光効率も向上させることができる。

## 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態（以下実施形態という）を、図面に従って説明する。

【0015】図1には、本発明に係る有機電界発光素子の構成例の断面図が示される。図1において、基板10の上には、ホール注入電極12が形成されており、その上に形成されたホール輸送層14を介してさらにその上の有機発光層16にホールが注入される構成となっている。また、有機発光層16の上にはホールブロック層18、電子輸送層20、バッファ層22がこの順で形成され、これらの上に透明な材料で形成された電子注入電極24が形成されている。電子注入電極24からは、バッファ層22、電子輸送層20を介して電子が有機発光層16に注入される。

【0016】このように、本実施形態に係る有機電界発光素子では、ホール注入電極12からホールが、電子注入電極24から電子がそれぞれ有機発光層16に注入され、ここでホールと電子とが再結合して発光する。有機発光層16で発生した光は、透明な電子注入電極24を介して素子表面側から取り出される。

【0017】上記有機電界発光素子の電子注入電極24は、スパッタリング法またはイオンプレーティング法によって作製される。材料としては、導電性を有し、かつ可視光を透過する酸化すず、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化ガリウム、酸化ゲルマニウム、酸化アルミニウムなどの透明導電性酸化物もしくはそれらの混合物を用いることができる。また、導電率を上げるために、膜厚20nm以下の金属薄膜と上述した透明導電性酸化物との積層膜、もしくは上述した透明導電性酸化物中に金属粒子を分散させた薄膜も使用することができます。

【0018】このような電子注入電極24を形成する際に有機発光層16、ホールブロック層18、電子輸送層20等の有機層に与えられるダメージを低減するために、電子注入電極24と有機発光層16との間にバッファ層22が形成されている。このバッファ層22の材料としては、銅フタロシアニンなどのポルフィリン系の有機化合物が好適である。また、その膜厚は、1~50nmとすることが有機層へのダメージ低減や素子の電子注入特性維持の観点から好適である。

【0019】上記バッファ層22は、通常電子の移動効率が低い。また、電子注入電極24として使用される透明導電性酸化物は、その仕事関数が大きい。従って、透明な電子注入電極24とバッファ層22との組み合わせにより、有機発光層16への電子注入効率が大幅に低下する。さらに、バッファ層22は、前述の通り、ホールの移動障壁が高くない。その結果、ホール注入電極12から注入されたホールが有機発光層で電子と再結合することなく電子注入電極24に到達し、素子の発光効率が

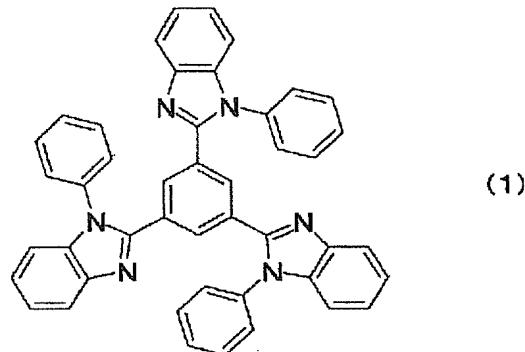
著しく減少する。

【0020】上記問題を解消するために、バッファ層22と有機発光層16との間に少なくとも一層のホールブロック層18が形成されている。このホールブロック層18は、ホール注入電極12から注入されたホールをホールブロック層18と有機発光層16との界面にとどめることにより、有機発光層16におけるホールと電子との再結合を促進し、発光効率を向上させることができる。このホールブロック層18の材料としては、電子輸送性を有し、有機発光層16のイオン化ポテンシャルよりも大きなイオン化ポテンシャルを有する有機化合物であればよい。例えば、アルミニウムキノリノール錯体(A1q<sub>3</sub>)を有機発光層16として用いた場合には、そのイオン化ポテンシャルが5.7eVであるので、5.7eVよりも大きなイオン化ポテンシャルを有し、電子輸送性でホールの移動度が低い有機化合物が好適である。この場合のホールブロック層の膜厚としては、0.1~100nm程度が好適である。

【0021】このようなホールブロック層の材料としては、例えば以下の構造を有する2,2',2"- (1,3,5-フェニレン)トリス[1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール] (TPBI) (1)がある。

## 【0022】

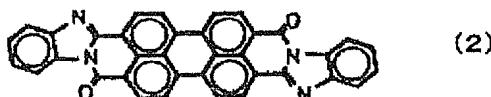
## 【化1】



また、上記TPBIの他に、以下に示されるペリデン誘導体(2)も使用できる。

## 【0023】

## 【化2】



また、以下の構造を有するオキシジアゾール誘導体(3)も使用できる。このオキシジアゾール誘導体(3)には、以下に示すとおり、3種類(a, b, c)の構造が考えられる。

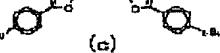
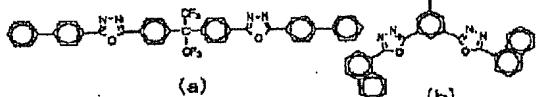
## 【0024】

## 【化3】

(a)

(b)

(3)

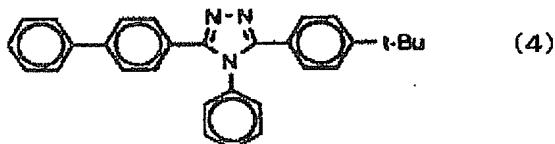


(c)

また、以下の構造を有するトリアゾール誘導体(4)、バクソプロイン(5)も使用することができる。

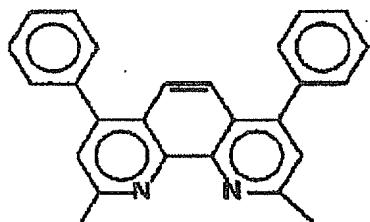
【0025】

【化4】



(4)

【化5】

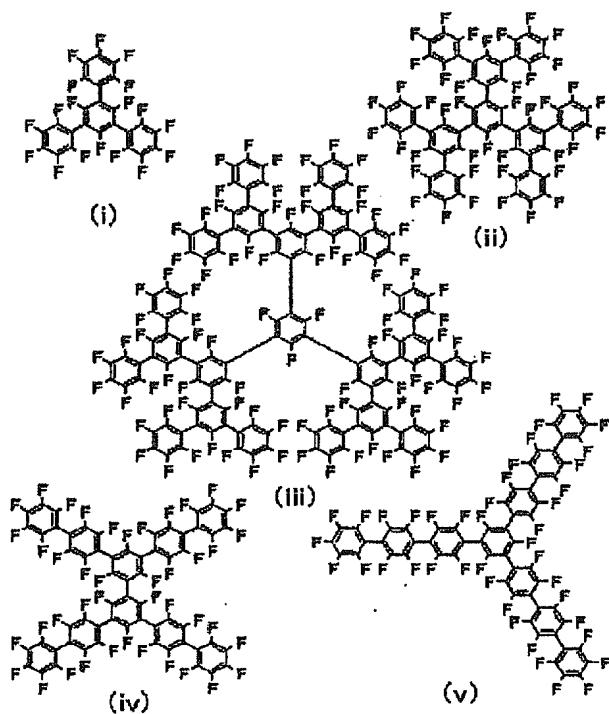


(5)

さらに、以下に示される構造を有するフルオロカーボン系有機化合物も使用することができる。

【0026】

10 【化6】



(6)

フルオロカーボン系有機化合物(6)としては、上記の通り5種類(i)～(v)が考えられる。

【0027】また、有機発光層16としては、蛍光を発する有機化合物を用いることができるが、必ずしもこれに限定されるものではなく、例えば、燐光を発する有機化合物を使用することもできる。また、発光色度の調整

や発光効率を増加させることを目的として、有機発光層16中に有機分子をドーピングすることも好適である。

【0028】さらに、ホール注入電極12としては、電気伝導性を有する金属もしくは酸化物もしくは窒化物もしくは炭化物もしくは有機物を使用することができる。

ホール注入電極12は、4.5 eV以上の高い仕事関数

を有する材料が好ましく、具体的には金、白金、ロジウム、パラジウム、ニッケル、クロムなどの金属及び酸化せず、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化ガリウム、酸化ゲルマニウム、酸化アルミニウムなどの酸化物もしくはそれらの混合物が使用できる。

【0029】なお、ホール輸送層14には、ホール輸送性を有する有機化合物を使用し、電子輸送層20には、電子輸送性のある有機化合物を使用する。

【0030】図1に示された構造の有機電界発光素子では、ホール輸送層14を有機発光層16と兼ねることもできる。同様に、ホールブロック層18と電子輸送層20とを兼ねることもできる。また、ホール注入電極12とホール輸送層14との界面に、銅フタロシアニンなどのポルフィリン系の有機化合物または酸化バナジウムなどの金属酸化物を挿入することにより、効率の良いホール注入層を形成することもできる。

【0031】以上のような構成とすることにより、電子注入電極24を形成する際にも、バッファ層22により有機発光層16等の有機層にダメージを与えることを防止でき、かつホールブロック層18により注入されたホールが電子注入電極24側に抜けることを抑制できるので、有機発光層16中で効率的に電子とホールとの再結合が起こり、素子の発光効率を向上させることができる。

【0032】以上に述べた本実施形態に係る有機電界発光素子の具体例を以下に実施例として説明する。

【0033】実施例1、図2には、本実施例に係る有機電界発光素子の断面図が示される。図2において、市販のITO電極付きガラス基板10上に、ホール注入電極12としてCuPc層を10nm、ホール輸送層14としてトリフェニルアミン4量体(TPTE)層を50nm、有機発光層16としてAlq<sub>3</sub>層を20nm、ホールブロック層18としてTPBI層を20nm、電子輸送層20としてAlq<sub>3</sub>層を20nm、バッファ層22としてCuPc層を10nm、それぞれ真空蒸着法によって成膜した後、電子注入電極24としてITO層を1

00nmスパッタ法により成膜した。

【0034】実施例2、図3には、本実施形態に係る有機電界発光素子の断面図が示される。図3において、市販のITO電極付きガラス基板10上に、ホール注入電極12としてCuPc層を10nm、ホール輸送層14としてTPTE層を50nm、有機発光層16としてAlq<sub>3</sub>層を40nm、電子輸送層を兼ねたホールブロック層(電子輸送性ホールブロック層)18としてTPBI層を20nm、バッファ層22としてCuPc層を10nm、それぞれ真空蒸着法にて成膜した後、電子注入電極24としてITO層を100nmスパッタ法により成膜した。

【0035】比較例、図4には、本発明に係る有機電界発光素子の比較例の断面図が示される。図4においては、従来の有機電界発光素子の構造である、ホールブロック層18のない構造となっている。図4において、市販のITO電極付きガラス基板10上に、ホール注入電極12としてCuPc層を10nm、ホール輸送層14としてTPTE層を50nm、電子輸送層を兼ねた有機発光層16としてAlq<sub>3</sub>層を60nm、バッファ層22としてCuPc層を10nm、それぞれ真空蒸着法にて成膜した後、電子注入電極24としてITO層を100nmスパッタ法により成膜した。

#### 【0036】評価結果

上述した実施例1、実施例2、比較例の各有機電界発光素子の表面側(電子注入電極24側)及び基板側の輝度を、素子駆動時の電流密度を変化させて測定した。図5には、素子表面側の発光輝度と電流密度との関係が示され、図6には基板側の発光輝度と電流密度との関係が示される。

【0037】また、表1には、素子に流す電流密度を11mA/cm<sup>2</sup>で駆動した際の素子の両面の輝度が示される。

#### 【0038】

#### 【表1】

	実施例1	実施例2	比較例
表面側	81.1cd/m <sup>2</sup>	61.3cd/m <sup>2</sup>	5.0cd/m <sup>2</sup>
基板側	163.1cd/m <sup>2</sup>	79.1cd/m <sup>2</sup>	7.4cd/m <sup>2</sup>

図5、図6及び表1に示されるように、実施例1及び実施例2に係る本実施形態の有機電界発光素子は、比較例と比べて素子両面のいずれの発光輝度も一桁以上高い輝度が得られている。これにより、ホールブロック層18を挿入した効果が確認できた。

#### 【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、バッファ層により透明な電子注入電極を形成する際の有

機発光層等へのダメージを防止できると共に、ホールブロック層により有機発光層中における電子とホールとの再結合が促進され、素子表面から効率よく光を取り出すことができる。これにより、発光効率の高い有機電界発光素子を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る有機電界発光素子の例の断面図である。

【図2】 本発明に係る有機電界発光素子の実施例1の断面図である。

【図3】 本発明に係る有機電界発光素子の実施例2の断面図である。

【図4】 比較例としての有機電界発光素子の断面図である。

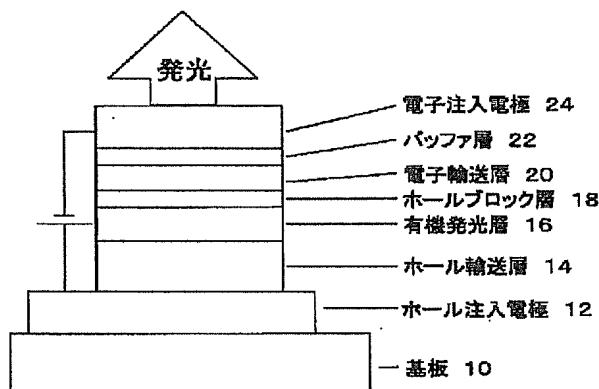
【図5】 素子表面側の発光輝度と電流密度との関係を示す図である。

【図6】 基板側の発光輝度と電流密度との関係を示す図である。

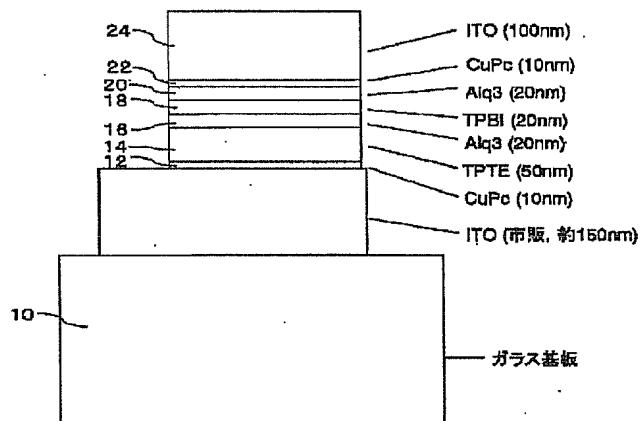
【符号の説明】

10 基板、12 ホール注入電極、14 ホール輸送層、16 有機発光層、18 ホールブロック層、20 電子輸送層、22 バッファ層、24 電子注入電極。

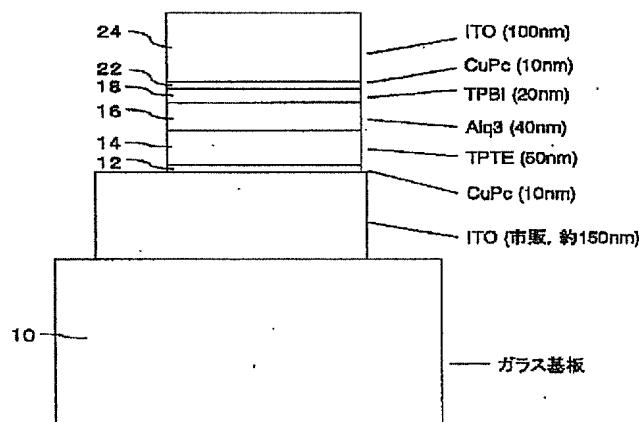
【図1】



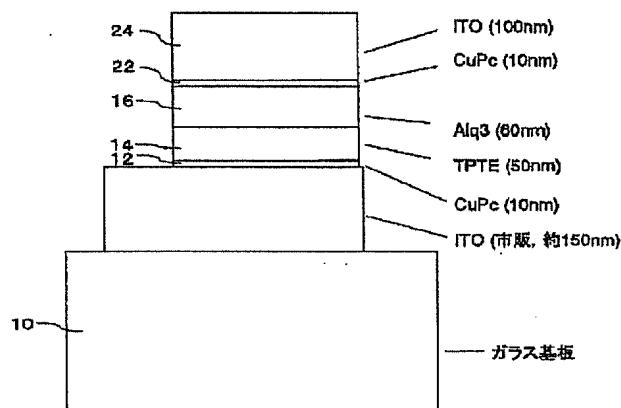
【図2】



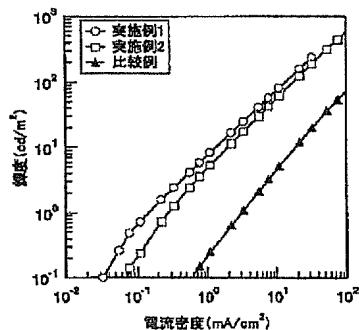
【図3】



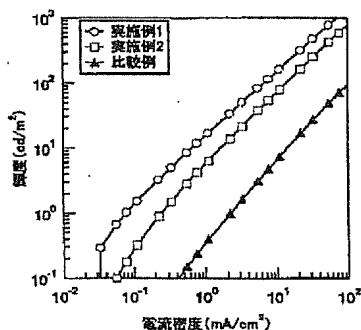
【図4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> 識別記号  
H 05 B 33/28

(72) 発明者 鈴木 基史  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72) 発明者 大脇 健史  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

F I  
H 05 B 33/28 テーマコート' (参考)

(72) 発明者 多賀 康訓  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
F ターム(参考) 3K007 AB03 BA00 CA01 CB01 CB03  
DA01 DB03 EA00 EB00